

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240947

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 73/10

識別記号

F I
C 0 8 G 73/10

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-350015

(22) 出願日 平成10年(1998)12月9日

(31) 優先権主張番号 特願平9-358359

(32) 優先日 平9(1997)12月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 加藤 敏雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 助川 誠

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 入里 義広

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリこはく酸イミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い分子量を有するポリこはく酸イミドを製造するための簡易で生産性の高い製造方法の提供する。

【解決手段】 アスパラギン酸を、特定溶媒の存在下、塩酸水溶液、及び／又は、塩酸ガスの存在下で、有機溶剤中で脱水縮合反応させて、ポリこはく酸イミドを製造する方法において、塩酸を、アスパラギン酸の使用量を基準として、0.06～0.79モル％使用することを特徴とするポリこはく酸イミドの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アスパラギン酸を非プロトン性極性有機溶剤および／またはフェノール類有機溶剤を含む溶剤中、塩酸水溶液および／または塩酸ガスの存在下で脱水縮合する方法において、酸の使用量をアスパラギン酸の使用量を基準として0.06～0.79当量使用することを特徴とするポリこはく酸イミドの製造方法。

【請求項2】 非プロトン性極性有機溶剤が窒素を含む非プロトン性極性有機溶剤である請求項1に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【請求項3】 窒素を含む非プロトン性極性有機溶剤が、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンからなる群から選択された少なくとも1種である請求項2に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【請求項4】 フェノール類有機溶剤がフェノール、クレゾール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、及び、キシレノールからなる群から選択された少なくとも1種である請求項1に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【請求項5】 非プロトン性極性有機溶剤が、硫黄を含む非プロトン性有機溶剤である請求項1に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【請求項6】 硫黄を含む非プロトン性有機溶剤がジメチルスルホキシド、スルホラン、及び、ジメチルスルホンからなる群から選択された少なくとも1種である、請求項5に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医薬品、化粧品、香粧品等の中間体として有用なポリこはく酸イミドの製造方法に関する。より具体的には、アスパラギン酸を酸触媒の存在下に各々特定の有機溶剤中で脱水縮合し、高分子量のポリこはく酸イミドを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にポリアミノ酸類はタンパク質のモデル化合物として、医学や生化学の分野で広く使用されている。ポリこはく酸イミドは環境に適合する水溶性ポリマーとして有用であるポリアスパラギン酸合成の前駆体でもある。

【0003】[有機溶剤中でポリこはく酸イミドを製造する方法]有機溶剤中でポリこはく酸イミドを製造する方法の具体例としては、例えば、以下の①～⑤の方法が知られている。

【0004】① 米国特許第4,363,797号

米国特許第4,363,797号には、イオン交換樹脂を触媒として用い、アスパラギン酸を高沸点溶剤中で200～230℃で脱水縮合する方法が開示されている。

【0005】この技術の実施の形態としては、例えば、アスパラギン酸と、触媒としてのイオン交換樹脂(商品名アンバーライト)と、高沸点溶剤としてのジフェニルエーテルとを容器内に装入し、230～240℃まで徐々に昇温すると200℃で脱水縮合が始まり、更に230～240℃で2～3時間反応させ、その後、冷却、濾過してイオン交換樹脂とポリこはく酸イミド回収し、イオン交換樹脂を濾別する処理等を行なってポリこはく酸イミドを得る方法が記載されている。しかしながら、この技術で得られるポリこはく酸イミドの分子量は1万程度と低く、高い分子量を有するポリこはく酸イミドは得られなかった。また、ポリこはく酸イミドとイオン交換樹脂との分離等の処理が必要なので、製造工程が複雑になり、工業化に必ずしも適さなかった。さらには、反応系の温度が比較的高いので樹脂等の劣化、変性、変色等を伴うおそれがあった。

【0006】② 特公昭52-8873号

特公昭52-8873号には、アスパラギン酸無水物の塩酸塩を原料として、ポリアスパラギン酸を製造する方法が開示されている。この技術の実施の形態としては、例えば、L-アスパラギン酸無水物の塩酸塩を不活性有機溶剤であるキシレンに懸濁させ、還流下で加熱し、冷却、濾過する方法が挙げられるが、さらに、この反応温度を200℃とすると、原料の一部がポリこはく酸イミドに変化することがあると開示されている。しかしながら、この技術で得られるポリこはく酸イミドの重量平均分子量も1万程度と低く、さらには、ポリマー中に未反応の原料もかなり混入しており単離収率が低い。

【0007】③ 特開平7-196796号

特開平7-196796号には、アスパラギン酸等を原料として、o-クレゾール等の溶媒で原料を湿らし、硫酸水素ナトリウム存在下、ポリこはく酸イミドを製造する方法が開示されている。しかしながら、この技術で得られるポリこはく酸イミドの重量平均分子量も低く、この方法で高分子量のポリこはく酸イミドを得ることは困難である。

【0008】④ 特開平8-176297号

特開平8-176297号には、アスパラギン酸を有機溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒中、縮合りん酸の存在下にポリこはく酸イミドを製造する方法が開示されている。特に、高い分子量のポリこはく酸イミドを得るためには、触媒としては、特にりん酸等が好ましいと開示されている。この技術で得られるポリこはく酸イミドの重量平均分子量は、上記①～③の技術で得られるものと比較して、相対的に高いものである。

【0009】しかしながら、触媒として、特に好ましいとされているりん酸等を触媒として使用すると、反応生成物であるポリこはく酸イミドを、単に、濾過操作や洗浄操作を行なうのみでは、ポリマー中に夾雑する酸分や溶剤等を除去することが困難である点で問題である。

【0010】⑤ 特開平9-143265号

本発明者らが先に出願した特開平9-143265号には、アスパラギン酸類（アスパラギン酸、アスパラギン酸塩、アスパラギン酸無水物の塩等）を原料として、有機溶剤中で触媒の存在下に、ポリこはく酸イミドを製造する方法が開示されている。この技術は、得られるポリこはく酸イミドの重量平均分子量が、6万以上と高いものである点で極めて有意義である。

【0011】しかしながら、触媒として、縮合りん酸を使用する場合には、ポリマー中に酸分が残留する点で問題があり、酸分を除去しようとする、多量の水を必要とした。

【0012】一方、触媒として、縮合りん酸等の代わりに塩酸等（塩酸溶液、塩酸ガス等）を使用する場合には、反応中に塩酸が解離して塩酸ガスとして系外へ除去されるため、ポリマー中へ酸分が残留しない点で有利ではあるが、原料となるアスパラギン酸を基準として、0.8～3.0当量の塩酸等を使用するので、塩酸等の使用量が多量である点で難点があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記の従来の技術の問題点に鑑み、以下の①～③に示す事項である。

① 高い分子量を有するポリこはく酸イミドを提供すること。

② 高い分子量を有するポリこはく酸イミドを製造するための簡易で生産性の高い製造方法を提供すること。

③ 酸が実質的に夾雑していないポリこはく酸イミドを提供すること。

ここで、高い分子量とは、重量平均分子量を基準として、2万以上、好ましくは4万以上、より好ましくは6万以上、より好ましくは8万以上、より好ましくは10万以上を意味する。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の〔1〕～〔7〕に示す事項により特定される。

【0015】〔1〕 アスパラギン酸を非プロトン性極性有機溶剤および／またはフェノール類有機溶剤を含む溶剤中、塩酸水溶液および／または塩酸ガスの存在下で脱水縮合する方法において、酸の使用量をアスパラギン酸の使用量を基準として0.06～0.79当量使用することを特徴とするポリこはく酸イミドの製造方法。

〔2〕 非プロトン性極性有機溶剤が窒素を含む非プロトン性極性有機溶剤である〔1〕に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【0016】〔3〕 窒素を含む非プロトン性極性有機

溶剤が、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンからなる群から選択された少なくとも1種である〔2〕に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【0017】〔4〕 フェノール類有機溶剤がフェノール、クレゾール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、及び、キシレノールからなる群から選択された少なくとも1種である〔1〕に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【0018】〔5〕 非プロトン性極性有機溶剤が、硫黄を含む非プロトン性有機溶剤である〔1〕に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【0019】〔6〕 硫黄を含む非プロトン性有機溶剤がジメチルスルホキシド、スルホラン、及び、ジメチルスルホンからなる群から選択された少なくとも1種である、〔5〕に記載したポリこはく酸イミドの製造方法。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0021】〔特開平9-143265号〕すでに、〔従来の技術〕の項でも述べたように、本発明者らは、既に、特開平9-143265号において、原料としてアスパラギン酸類（アスパラギン酸、アスパラギン酸塩、アスパラギン酸無水物の塩等）を有機溶剤中、触媒の存在下にポリこはく酸イミドを製造する技術を開示した。この技術は、得られるポリこはく酸イミドの分子量が6万以上と高いものである点で極めて有意義である。

【0022】この技術においては、アスパラギン酸分子中のアミノ基を、加熱から保護するために、原料となるアスパラギン酸中のアミノ基を基準として、ほぼ当量～大過剰の塩酸を、アスパラギン酸分子中のアミノ基と塩を形成させ、アンモニウム塩としてブロックしている。

【0023】すなわち、この技術においては、〈反応1・アミノ基の塩形成化〉〔化1〕に示すように、アスパラギン酸のアミノ基を塩酸でブロックして、加熱から保護し、その後、

〈反応2・無水物化反応〉〔化2〕に示すように、高温（約170℃）で脱水反応させて無水物化し、さらに、

〈反応3・重合反応〉〔化3〕に示すように、高温（約165℃）で脱塩酸が生じ重合して、ポリこはく酸イミドを得るのである。

【0024】

〔化1〕

10

20

30

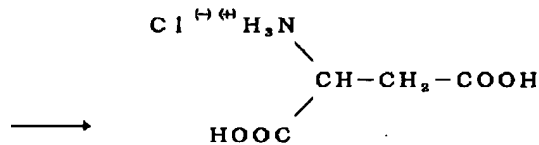
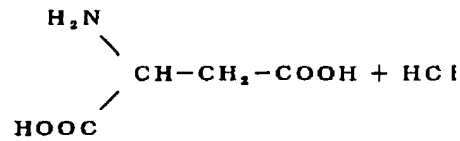
40

5

6

【反応1】

アミノ基ブロック化反応；アスパラギン酸のアミノ基をブロックして保護

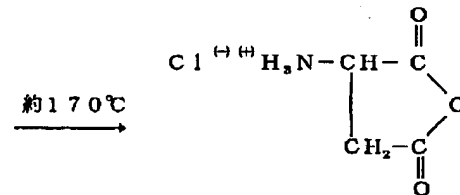
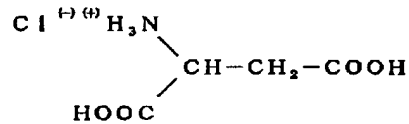


【0025】

* * 【化2】

【反応2】

無水物化反応；高温（約170℃）で脱水反応させて無水物化

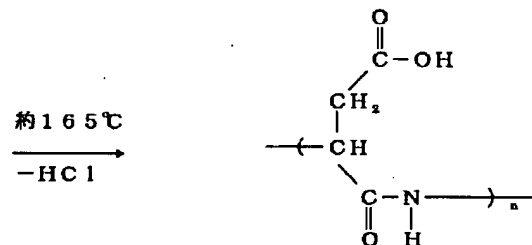
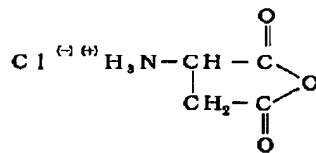


【0026】

※ ※ 【化3】

【反応3】

重合反応；高温（約165℃）で脱塩素化反応させて重合



この技術においては、触媒として、塩酸等（塩酸溶液、塩酸ガス等）を使用する場合の塩酸等の使用量は、原料となるアスパラギン酸を基準として、0.8～3.0当量

★量である。原料となるアスパラギン酸を基準として、0.8～3.0当量の塩酸等を使用する理由は、アスパラギン酸をそのまま加熱脱水縮合して、ポリこはく酸イ

7

ミドを得ようとしても、アスパラギン酸分子中の保護されていないアミノ基が熱変成してしまい、ポリこはく酸イミドを得ることは困難だからである。使用した塩酸等は、反応中に塩酸が解離して塩酸ガスとして系外へ除去されるため、ポリマー中へ酸分が残留しない点で有利である。

【0027】〔本願発明の基礎となる技術的思想〕特開平9-143265号に開示した技術においては、アスパラギン酸分子中のアミノ基を基準として、化学量論的に、ほぼ等当量～大過剰の塩酸を使用するので、場合により、塩酸等の使用量が多量であるので、使用する溶媒量が多くなること、その結果脱溶媒に時間がかかり、また大量に使用する塩酸の処理に大きな設備や費用が発生するので問題となることがあった。

【0028】そこで、本発明者らは、特開平9-143265号の基礎となった技術的思想を発展しつつ、塩酸等の使用量を低減すべく、鋭意検討した結果、原理的には、アスパラギン酸分子中のアミノ基を基準として、化学量論的に、ほぼ当量～大過剰の塩酸を使用しなければ、アスパラギン酸分子中のアミノ基をブロックして保護できないはずであるにもかかわらず、実質的に等当量*

8

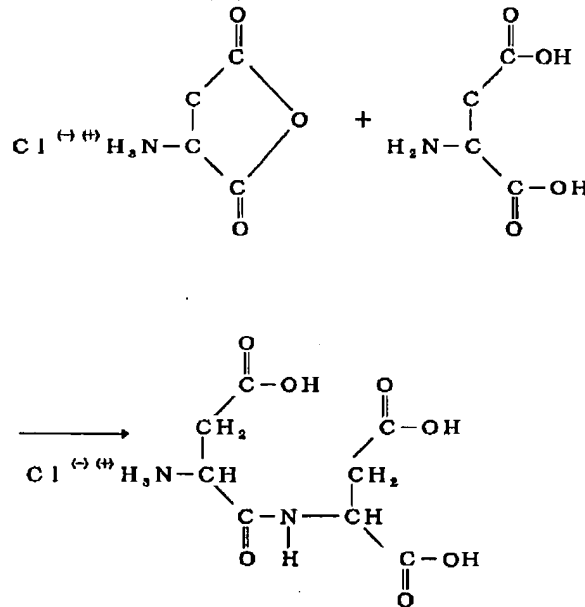
*に到達しなくても、0.06～0.79モル%の範囲であれば、アスパラギン酸分子中のアミノ基を充分にブロックして保護できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0029】塩酸等の使用量が、アスパラギン酸分子中のアミノ基を基準として、実質的に等当量に到達しなくても、0.06～0.79モル%の範囲であれば、アスパラギン酸分子中のアミノ基を充分にブロックして保護できるメカニズムは必ずしも明確ではない。

【0030】塩酸等の使用量が、アスパラギン酸分子中のアミノ基を基準として、実質的に等当量に到達しなくても、0.06～0.79モル%の範囲であれば、アスパラギン酸分子中のアミノ基を充分にブロックして保護できるメカニズムとしては、例えば、〔化4〕に示すような、アスパラチルーアスパラギン酸を形成するメカニズムが考えられる。なお、〔化4〕においては、塩酸等の使用量は、アスパラギン酸分子中のアミノ基を基準として50モル%である。

【0031】

〔化4〕



アスパラチルーアスパラギン酸

〔アスパラギン酸〕本発明においては、原料としてアスパラギン酸を使用する。このアスパラギン酸は、L体、D体、DL体のいずれでもよい。

【0032】〔塩酸等〕本発明においては、触媒として使用される塩酸等（塩酸水又は塩酸ガス）は、アスパラギン酸に対して0.06～0.79当量の範囲で使用し、好ましくは0.1～0.5当量の範囲で用いられ

※る。

【0033】〔有機溶剤〕本発明において、使用される有機溶剤は、非プロトン性極性有機溶剤、及び/又は、フェノール類有機溶剤を含む溶剤中で実施される。

【0034】① 非プロトン性極性有機溶剤

非プロトン性極性有機溶剤は、プロトンを含まないで窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む化合物であれば、特に制

限されるものではないが、反応中に生成する水を除去するので、水より高い沸点を有するものが好ましい。

【0035】非プロトン性極性有機溶剤の具体例としては、例えば、従来より公知の各種非プロトン性極性有機溶剤を挙げることができる。非プロトン性極性有機溶剤の好ましい具体例としては、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)等の非プロトン性極性有機溶剤や、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン、ジメチルスルホン等の脂肪族含硫有機溶剤である非プロトン性極性有機溶剤を挙げることができる。

【0036】これらは、単独で、又は、二種類以上を組み合わせて使用することができる。これらは、得られるポリこはく酸イミドに対して溶解性が高いので、反応初期は懸濁状態であるが、やがて溶解状態を経てポリマー化が進行する点から好ましい。

【0037】② フェノール類有機溶剤

フェノール類有機溶剤は、特に制限されるものではない。フェノール類有機溶剤の好ましい具体例としては、例えば、フェノール、クレゾール(一般に工業的に得られるo、m、pの混合物)、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等を挙げることができる。これらは、単独で、又は、二種類以上を組み合わせて使用することができ、非プロトン性極性有機溶剤と併用しても良い。

【0038】非プロトン性極性有機溶剤および/またはフェノール類有機溶剤の使用量は、アスパラギン酸に対して、0.5~10倍量(重量比)の範囲、好ましくは1~10倍量(重量)で用いられる。過剰に用いても反応に問題はないが、経済的に不利となり得る。また、使用量が少ないと、ポリマーが析出したり、粘度が増加することがある。

③ 共沸脱水促進有機溶剤

共沸により脱水を促進させるために、非プロトン性極性有機溶剤やフェノール類有機溶剤以外の他の有機溶剤、すなわち、共沸脱水促進有機溶剤を、1種以上混合して使用してもよい。

【0039】このような共沸脱水促進有機溶剤は、水と分液するものでしなくてもよい。共沸脱水促進有機溶剤の具体例としては、例えば、メシチレン、ナフタレン、ジエチルベンゼン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、フェネトール、ジフェニルエーテル、ジメトキシベンゼン等の芳香族エーテル類、ニトロベンゼン等の芳香族ニトロ化合物が挙げられ、又は、置換されたジフェニルエーテルが挙げられる。共沸脱水促進有機溶剤の他の具体例としては、例えば、4,4'-ジメチルジフェニルエーテル、3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等のアルキル置換ジフェニルエーテル、

又は、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル等のハロゲン置換ジフェニルエーテル、又は、4-メトキシジフェニルエーテル等のアルコキシ置換ジフェニルエーテル、又は、ジベンゾフラン等の環状ジフェニルエーテル等を挙げることができるこれら共沸脱水促進有機溶剤を併用する場合は、その使用量は、一般的には、全有機溶剤中60重量%以下、好ましくは45重量%以上であることが好ましい。これら共沸脱水促進有機溶剤の併用は、縮合反応で副生する水を効率よく共沸脱水し、高分子量化を促進する点から好ましい。

【0040】[脱水縮合反応] 本発明においては、アスパラギン酸を有機溶剤中、好ましくは触媒の存在下に脱水縮合反応してポリこはく酸イミドを得る。この脱水縮合反応は、単に反応系を所望の温度に加熱するだけで進行する。脱水縮合の際の反応系の温度は、特に制限されないが、通常、100℃以上で行われる。

【0041】一般的には、反応系の温度が高すぎると、アスパラギン酸やポリマー等の熱分解反応が起こりやすくなる傾向があることから、230℃以下が好ましく、200℃以下がさらに好ましい。また、脱水縮合反応は、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。また、この反応は常圧下でも行うことができ、溶剤の沸点によっては減圧下で行なってもよい。

【0042】[触媒] この脱水縮合反応は、無触媒でも進行するが、反応温度を下げ反応時間を短くできること、さらには溶剤の使用量を減少できることから、触媒を用いるが好ましい。触媒の具体例としては、例えば、りん酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のプロトン酸、周期表ⅠⅠ、ⅠⅠⅠ、ⅠⅣ、Ⅴ族の金属、あるいは、その塩が挙げられ、例えば、亜鉛末、錫末、アルミニウム、マグネシウム等の金属、又は、酸化亜鉛、酸化錫、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物、又は、塩化錫、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化リチウム、塩化カルシウム等の金属ハロゲン化物、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩、オクタン酸錫、酢酸錫、酢酸亜鉛等の有機カルボン酸塩、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、メタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸亜鉛等の有機スルホン酸塩が挙げられる。

【0043】他の具体例としては、例えば、ジブチルチンオキサイド等の上記金属の有機金属酸化物、又は、チタニウムイソプロポキシド等の上記金属の金属アルコキシド、又は、ダウエックス、アンバーライト等のイオン交換樹脂等が挙げられる。触媒の使用量は、通常、アスパラギン酸に対して、0.001wt%~50wt%である。また、触媒として、塩化リチウム、塩化カルシウム等のハロゲン化物を使用すると、非プロトン性極性有機溶剤および/またはフェノール類の使用量を削減で

きる。

【0044】特に、反応系内でポリこはく酸イミドが析出する場合でも、この金属ハロゲン化物を使用すれば、反応マスの流動性を失わせることなく高分子量のポリこはく酸イミドが得られる。

【0045】[水の反応系内からの除去] 本発明において、副生した水を反応系外に留去させる方法は特に限定されず、有機溶剤と水との共沸による留去でもよいし、共沸せずに留去してもよい。また、水と共沸等により反応系から有機溶剤の少なくとも一部を除去し、モレキュラシーブ等で脱水する等により水分量を少なくした有機溶剤を系内に戻す操作等を行なうこともできる。但し、本発明においては、特に、水より高い沸点を有する有機溶剤を用いる場合は、有機溶剤を反応系に残しつつ脱水するという簡易な工程が可能となり、工業化する上で溶剤を脱水することに伴う設備が不要となる。

【0046】[ポリこはく酸イミドの重量平均分子量] 本発明に係る製造方法により、高い重量平均分子量を有するポリこはく酸イミドが容易に得られる。本発明においては、特に、重量平均分子量約3万以上のポリこはく酸イミドが得られるので、従来、低分子ポリこはく酸イミドを重合しそれをジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤で高分子化処理する工程を付加して高分子量ポリこはく酸イミドを得る複雑な方法などを採用する必要*

元素分析値 (%) (C₄H₁₃NO₂として計算した)

	C	H	N
計算値	49.49	3.12	14.43
理論値	49.45	3.11	14.43

【0049】[実施例2] 攪拌装置を備えた容器にレーアスバラギン酸66.5g(0.5モル)、スルホラン66.5g、メシチレン86.6g、35%塩酸26.0g(0.25モル)を装入した後、160℃まで昇温し、160~170℃で1.0時間共沸脱水反応を行った。その後、170~180℃で3時間反応させた。反応後、一部ポリマーが析出しているため、スルホラン66.6gを追加して完全に溶解させた。この溶液を55℃でメタノール133.0g中に排出した。25~30℃で汙過、汉塊はメタノール133.0gで洗浄後、さらに水400gで洗浄し乾燥した。

収量 48.5g 収率 99.9%

ここで得られたポリマーのMwは、8.5万であった。

【0050】[実施例3] 35%塩酸量を13.0g(0.125モル)に代える以外は実施例2と同様に行った。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、8.0万であった。

【0051】[実施例4] 35%塩酸量を6.5g(0.0625モル)に代える以外は実施例2と同様に行った。

収量 48.0g 収率 98.9%

*がなくなる。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。ポリこはく酸イミドの重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレンを標準としてGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)より測定した。

【0048】[実施例1] 攪拌装置を備えた容器にレーアスバラギン酸66.5g(0.5モル)、スルホラン66.5g、トルエン66.5g、35%塩酸26.0g(0.25モル)を装入した後、窒素気流下に150℃まで昇温し、150~160℃で3.0時間共沸脱水反応を行った。その後、160~170℃で5時間、170~180℃で6時間共沸脱水反応を続けた。脱水は還流冷却器での凝縮物の分液で行った。反応後、析出しているポリマーにスルホラン66.5gを添加して完全に溶解させた。この溶液を55℃でメタノール133.0g中に排出した。25~30℃で汉過、汉塊はメタノール133.0gで洗浄後、さらに水400gで洗浄し乾燥した。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、6万であった。単離したポリこはく酸イミドの元素分析結果は、下記の通りであった

元素分析値 (%) (C₄H₁₃NO₂として計算した)

	C	H	N
計算値	49.49	3.12	14.43
理論値	49.45	3.11	14.43

※ここで得られたポリマーのMwは、7.5万であった。

【0052】[実施例5] 実施例2でスルホランに代えて、クレゾール66.5gを用いる以外は実施例2と同様に行った。

収量 48.1g 収率 99.1%

ここで得られたポリマーのMwは、8.0万であった。

【0053】[実施例6] 実施例2でスルホランに代えて、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)66.5gを用いる以外は実施例2と同様に行った。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、7.5万であった。

【0054】[実施例7] 実施例1で塩化リチウム3.3gを添加する以外は実施例1と同様に行った。

収量 48.2g 収率 99.3%

ここで得られたポリマーのMwは、10万であった。

【0055】[実施例8] 実施例1でスルホランに代えて、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン66.5gと塩化リチウム3.3gを添加する以外は実施例1と同様に行った。

収量 48.1g 収率 99.1%

ここで得られたポリマーのMwは、7.5万であった。

※50 【0056】[実施例9] 実施例1で35%塩酸使用量

を36.5g(0.35モル)に代える以外は実施例1と同様に行った。

収量 48.2g 収率 99.3%

ここで得られたポリマーのMwは、9.0万であった。

【0057】[実施例10] 実施例1で35%塩酸使用量を6.5g(0.0625モル)に代える以外は実施例1と同様に行った。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、8.0万であった。

【0058】[実施例11] 攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.5g(0.5モル)、スルホラン66.5g、 α -ジクロロベンゼン86.5g、35%塩酸26.0g(0.25モル)を装入した後、窒素気流下に160℃まで昇温し、160~170℃で2.0時間共沸脱水反応を行った。同温度でスルホラン66.6gを追加した後、160~170℃で5時間反応させた。反応後、スルホラン133gを追加して析出しているポリマー溶解させた。70℃まで冷却した後、メタノール199.8gを挿入した。25~30℃で β -過、 β -塊はメタノール133.0gで洗浄後、さらに水400gで洗浄し乾燥した。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、7万であった。

【0059】[実施例12] 攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.5g(0.5モル)、スルホラン59.9g、メシチレン86.5gを装入した後、25~30℃攪拌下に塩酸ガス9.1g(0.25モル)を吸収させた後、窒素気流下に160℃まで昇温し、160~170℃で8.0時間共沸脱水反応を行った。ポリマーが粒状で析出しているため、 β -過、 β -塊はメタノール66.6gで洗浄した。ポリマー湿体87gとメタノール133.1gを攪拌装置を備えた容器に装入した後、65℃まで昇温し同温度で1時間攪拌し、ポリマー中に含まれるメシチレンを抽出処理した。

【0060】25~30℃まで冷却した後、 β -過、 β -塊はメタノール133.1gで洗浄後乾燥した。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、8万であった。

【0061】[実施例13] 攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸66.5g(0.5モル)、スルホラン99.7g、と35%塩酸26.0g(0.25モル)を装入した後、60mmHg減圧下に160℃まで2時間昇温し、160~170℃で7時間脱水縮

合反応を行った。反応後、スルホラン66.6gを追加して析出しているポリマー溶解させた。70℃まで冷却した後、メタノール199.8gを挿入してポリマーを析出させた。25~30℃で β -過、 β -塊はメタノール133.0gで洗浄後、さらに水400gを用いる洗浄を繰り返して、洗浄液のpH6~7になるまで洗浄した後、乾燥した。

収量 48.0g 収率 98.9%

ここで得られたポリマーのMwは、5万であった。

【0062】[比較例1] 攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸20.0g(0.15モル)、スルホラン20gを装入した後、210℃まで昇温し、210℃で8.0時間反応を行った。反応後、メタノール100gに排出し、25~30℃で β -過、 β -塊はメタノールで洗浄後、さらに水で洗浄した後、乾燥した。

収量 11.7g 収率 80.3%

ここで得られたポリマーのMwは、1.0万であった。

【0063】[比較例2] 攪拌装置を備えた容器にL-アスパラギン酸20.0g(0.15モル)、スルホラン20g、トルエン20gを装入した後、150℃まで昇温し、150~160℃で3.0時間共沸脱水反応を行った。その後、160~170℃で3時間、180~190℃で10時間反応させた。反応後、55℃でメタノール66.6gに排出した。25~30℃で β -過、 β -塊はメタノール26.6gで洗浄後、さらに水66.5gで洗浄し乾燥した。

収量 11.0g 収率 75.5%

ここで得られたポリマーのMwは、1.5万であった。

【0064】

【発明の効果】本発明の効果としては、少なくとも、以下の①~③に示す事項を挙げることができる。

① 高い分子量を有するポリこはく酸イミドを提供することができる。

② 高い分子量を有するポリこはく酸イミドを製造するための簡易で生産性の高い製造方法を提供することができる。

③ 酸が実質的に夾雑していないポリこはく酸イミドを提供することができる。

ここで、高い分子量とは、重量平均分子量を基準として、2万以上、好ましくは4万以上、より好ましくは6万以上、より好ましくは8万以上、より好ましくは10万以上を意味する。

フロントページの続き

(72)発明者 玉谷 弘明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内